Über das Calciumoxyd und sein Hydrat

Inaugural=Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades

der

Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Johann Wolfgang=Goethe=Universität zu Frankfurt am Main

vorgelegt von

Willi Wischert

aus Neu=Isenburg

1941

Druckerei wissenschaftlicher Werke Konrad Triltsch Würzburg

Referent: Professor Dr. R. Nacken.
Korreferent: Dozent Dr. R. Klement.

Tag der mündlichen Prüfung: 22. Juli 1940.

R. UNIV
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Einleitung.

In zahlreichen Arbeiten ist das Calciumoxyd und sein Hydrat untersucht worden. Jedoch ergaben sich zwischen den Anschauungen der einzelnen Forscher häufig Widersprüche, die keine einheitlichen Ergebnisse zuließen. Beispielsweise konnte nicht einmal über das Kristallsystem des Calciumhydroxyds Übereinstimmung erzielt werden. In den meisten Fällen wurde das Hydrat der hexagonalen Kristallklasse zugerechnet, wie dies durch Gay Lussac (1816), Rose (1860) und Lamy (1878) geschehen ist. Zuweilen wurden auch Arbeiten veröffentlicht, in welchen das Calciumhydroxyd anderen Kristallsystemen eingeordnet wurde. So beschreibt Glinka (1904) rhombische Calciumhydroxydkristalle, die er auf Zementpräparaten beobachtete. Tippmann (1930) untersuchte ebenfalls Zementpräparate und bezeichnete kleine Tetraeder als Calciumhydroxydkristalle.

Ähnliche Unterschiede ergeben sich bei den Angaben über die spezifischen Gewichte. Filhol (1847) gibt für pulverisiertes Calciumhydroxyd einen Wert von 2,078 an, während Joye und Demont (1929) eine Dichte von 2,239 ermittelten.

Auch über Menge und Art der Wasserbindung bestehen Meinungsverschiedenheiten.

Aus diesen Gründen wurden erneut Versuche angestellt, wobei insbesondere die optischen Verhältnisse, die Hydratation, sowie die Volumveränderung des hydratisierten Kalks Gegenstand der Bearbeitung wurden.

II. Darstellung und optische Untersuchungen von Calciumhydroxydkristallen.

1. Allgemeines über Darstellung und optische Untersuchungen von Calciumhydroxyd.

Bereits zu Beginn des vorigen Jahrhunderts gelang Riffault und Chompre (1808) zum ersten Male die Darstellung des Calciumhydroxyds in größeren Kristallen bei der Elektrolyse einer Calciumchloridlösung. Sie beschreiben sie als hexagonale Prismen von der chemischen Zusammensetzung $Ca(OH)_2$.

Kurze Zeit danach bestätigte Gay Lussac (1816) diese Kristallbildungen und beschrieb ziemlich ausführlich das kristalline Hydrat, das er durch Verdampfen von Kalkwasser im Exsikkator herstellte. Er schildert die Kristalle als schmale, hexagonale, durchsichtige Plättchen oder Prismen mit guter Spaltbarkeit parallel der Basis.

Phillips und Rose (1860) brachten das Hydrat durch Erwärmen einer in der Kälte gesättigten Lösung zur Ausscheidung.

In ähnlicher Weise wie Gay Lussac erhielt Lamy (1878) durch Verdampfen einer Kalklösung hexagonale Platten und Prismen. Luedecke (1885) beobachtete in dem Ammoniakballon der Carréschen Kältemaschine grau glitzernde, hexagonale Platten, die er als Calciumhydroxydkristalle identifizierte. Die Kristalle waren optisch negativ und zeigten nach der Basis vollkommene Spaltbarkeit. Glinka (1904) entdeckte auf Zementpräparaten tafelförmige, kristalline Bildungen mit pyramidalen Flächen, die er als Kristalle von Calciumhydroxyd bestimmte. Anfänglich hielt er diese Kristalle für rhombisch, später bestimmte er sie als hexagonal.

Weinschenk (1905) beschrieb die Calciumhydroxydkristalle als hexagonale Platten, welche sich in parallel strahligem Licht nahezu isotrop verhielten. Er deutete sie als optisch positiv. Bütschli (1906) ergänzte Weinschenks Ergebnisse und bestimmte Calciumhydroxyd als optisch negativ. Kappen (1907) bemerkte bei der Zersetzung von Kalkstickstoff mit Wasser die Bildung kristallinen Kalkhydrats.

Klein (1914) unterzog die Kristalle des Calciumhydroxyds einer genauen Untersuchung. Er stellte fest, daß viele Kristalle Skelettbildung zeigten. Zwillinge dagegen konnte er nicht nachweisen. Die Brechungsindices gab er mit folgenden Werten an:
$\omega = 1{,}581 \pm 0{,}002$, $\varepsilon = 1{,}557 \pm 0{,}002$, $\Delta = -0{,}023 \pm 0{,}003$.
Die Kristallform erkannte er als hexagonal. Aus dem konoskopischen Bild ergab sich der optisch negative Charakter. Besonders fiel ihm die gute Spaltbarkeit senkrecht zur c-Achse auf.

Fry (1922) gibt für die Brechungsindices und Doppelbrechung Werte an, die von den Kleinschen Angaben stark abweichen, aber mit denen von Glinka übereinstimmen: $\omega_D = 1{,}644$, $\varepsilon_D = 1{,}446$, $\Delta = -0{,}198$. Beachtenswert ist die außergewöhnlich starke Doppelbrechung, für die Klein einen geringeren Wert angegeben hatte.

Ashton und Wilson (1927) benutzten folgende Darstellungsmethode für die Züchtung von Calciumhydroxydkristallen. Sie ließen reine Lösungen von Calciumchlorid und Natriumhydroxyd in einem mit carbonatfreien Wasser gefüllten Exsikkator durch Diffusion miteinander reagieren. Sie erhielten auf diesem Wege innerhalb 10 Wochen sehr schön ausgebildete Calciumhydroxydkristalle, in Form von hexagonalen Platten oder kurzen hexagonalen Prismen mit guter Spaltbarkeit nach der Basis. Der optische Charakter war negativ. Die Brechungsindices waren:
$\omega_D = 1{,}574 \pm 0{,}003$, $\varepsilon_D = 1{,}545 \pm 0{,}003$, $\Delta = -0{,}029$.
Die Werte stimmen mit denjenigen Kleins sehr gut überein.

Schließlich berichtete Tippmann (1930) über Calciumhydroxydkristalle der hexagonal-bipyramidalen Kristallklasse und erwähnt eine seltenere rhombische, pseudohexagonale, verdrillingte Modifikation des Kalkhydrates, die er an erhärteten Zementpräparaten beobachtet haben will. Des weiteren beschrieb er noch eine neue tedraedrische Form des Kalkhydrates, sowie Nadelkristalle, die sich bei der Hydratation von reinem Calciumoxyd bei Anwesenheit einer Spur Gips als Kristallisationserreger bilden würden. Tippmann ist der einzige Verfasser, der eine derart reichhaltige Anzahl von Modifikationen des Calciumhydroxyds festgestellt hat. In den folgenden Untersuchungen konnten unter hunderten von Calciumhydroxydkristallen keine einzige der von Tippmann angegebenen Kristallformen entdeckt werden. Allerdings lagen diesen Untersuchungen chemisch reine Kalkhydrate zu Grunde und keine Zementpräparate.

2. Beschreibung der Kristallisationsapparatur.

Verschiedene Darstellungsarten von Calciumhydroxydkristallen sind schon über 100 Jahre bekannt. Seit dieser Zeit wurden auch wiederholt optische Untersuchungen an kristallinen Calciumhydroxydpräparaten vorgenommen. Trotzdem konnten keine einheitlichen Ergebnisse erzielt werden, weder in der Bestimmung der kristallographischen Zugehörigkeit, noch in den optischen Konstanten. Deshalb wurde eine erneute Untersuchung des Calciumhydroxyds unternommen. Von vornherein war hierbei klar, daß nur eine größere Anzahl gut meßbarer Kristalle zu befriedigenden Ergebnissen führen kann. Deshalb mußte eine Darstellungsart gewählt werden, die diesen Erfordernissen Rechnung trug.

Das Grundprinzip der im folgenden angewandten Kristallisationsmethode beruht darauf, daß die Löslichkeit des Calciumhydroxyds in Wasser mit steigender Temperatur abnimmt. Diese Tatsache haben schon Phillips und Rose bei ihren bereits erwähnten Kristallisationsversuchen ausgenutzt, indem sie eine in der Kälte gesättigte Kalklösung vorsichtig erhitzten.

Bei vorliegendem Kristallisationsversuch wurde dadurch eine Kristallausscheidung verursacht, daß eine bei 18° bis 20° C gesättigte Kalklösung unter Kohlendioxydabschluß in eine bei 60° C gesättigte eintropfte.

Abbildung 1 veranschaulicht die für die Kristallbildung benutzte Apparatur. In einer 10—Liter-Reserveflasche wurde durch Auflösung von reinstem, pulverisiertem Calciumhydroxyd der Firma E. Merck, Darmstadt, eine gesättigte Kalklösung angesetzt. Der Zufluß der Lösung erfolgt bei a. Die Zuflußgeschwindigkeit reguliert der Hahn b. Im Glasfilter wird das ungelöste Calciumhydroxyd zurückgehalten. Von hier gelangt die Lösung in das Kristallisationsgefäß d, welches mit CO_2-freiem Wasser gefüllt ist und durch den Thermostaten h auf einer Temperatur von 60° C konstant gehalten wird. Durch den Abfluß l fließt soviel Lösung ab, als bei a zutropft. In dem Kristallisationsgefäß befindet sich durch den ständigen Zufluß nach einiger Zeit an Stelle des destillierten Wassers gesättigte Kalklösung. Wenn nun die bei 20° C gesättigte Lösung in die bei 60° C gesättigte eintropft, muß notgedrungen die Löslichkeitsgrenze überschritten werden und dementsprechend Kristallausscheidung einsetzen.

In einem vom Verfasser durchgeführten Versuch hatten sich nach 12 Wochen in der Lösung Kristalle von teilweise recht ansehnlicher Größe gebildet, die vor allem an der Gefäßwand aufsaßen. Das Kalk-

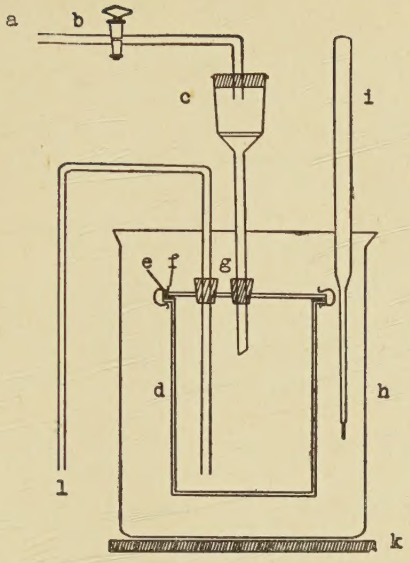

Abb. 1. **Kristallisations-Apparatur für Calciumhydroxyd.**

a: Zufluß gesättigter Calciumhydroxydlösung, b: Regulierhahn, c: Glasfilter, d: Kristallisationsgefäß, e: Gummidichtung, f: Feder, g: Gummistopfen, h: Thermometer, i: Regulierthermometer, k: Heizplatte, l: Abfluß.

wasser wurde nun unter Kohlensäureabschluß abfiltriert, während die an der Gefäßwand haftenden Kristalle durch einen kohlensäurefreien Luftstrom getrocknet und von der Wand losgetrennt wurden. Sie zeigten eine leichte Trübung, die durch kleine Calciumhydroxydkristalle verursacht wurde. Das Filtrat bestand größtenteils aus kleineren Kristallen. Es wurde mit Alkohol ausgewaschen und ebenfalls getrocknet.

3. Optische Untersuchungsergebnisse.

Die auf diese Weise erhaltenen Calciumhydroxydkristalle hatten die Form von regelmäßig sechsseitig begrenzten Tafeln, welche zum Teil einen Durchmesser bis zu 3,5 mm und eine Dicke bis zu 1 mm erreichten. Sie waren weiß bis farblos und trübten sich an der Luft durch Calcitbildung. Die Spaltbarkeit nach der Basis war vollkommen. Die an größeren Kristallen ermittelte Härte lag zwischen 2 und 3. Die Dichte konnte bei den größeren Kristallen sehr gut nach der

Schwebemethode mit einer Mischung von Methylenjodid und Benzol bestimmt werden. Sie betrug 2,234. Dieser Wert stimmt mit den Dichtemessungen von Ashton und Wilson (1927) mit 2,230 ± 0,005, sowie von Lamy (1878) mit 2,236 bis 2,239 gut überein. Die Winkel zwischen den Prismenflächen wurden unter dem Mikroskop bestimmt und betrugen in jedem Falle nahezu 120°. Im Natriumlicht waren die Brechungsindices:

$$\omega = 1{,}5758,\ \varepsilon = 1{,}4758,\ \Delta = -0{,}1000.$$

Die Kristalle waren einachsig negativ.

Aus röntgenographischen Untersuchungen, die unter anderen Harrington (1927) anstellte, geht einwandfrei hervor, daß das Calciumhydroxyd dem hexagonalen System angehört. Die Gitterkonstanten wurden mit folgenden Zahlen angegeben: $a_0 = 3{,}579$ Å und $c_0 = 5{,}028$ Å.

Ein anderer Teil von Kristallen, der durch Verdampfen einer gesättigten Calciumhyroxydlösung erhalten wurde, zeigte dieselben Formen und optischen Eigenschaften. Jedoch konnten in diesem Falle in der bedeutend kürzeren Versuchsdauer von drei Wochen nur verhältnismäßig kleine Kristallindividuen erhalten werden. Wenn dafür gesorgt wird, daß die Verdampfung der Lösung entsprechend verlangsamt wird, läßt es sich auch auf diesem Wege ermöglichen, größere Kristalle zu züchten.

III. Hydratation des gebrannten Kalks.

1. Beschreibung der Hydratationsapparatur.

Um die Hydratation des gebrannten Kalks unter verschiedenartigen Versuchsbedingungen ständig zu verfolgen und zahlenmäßig zu erfassen, wurde eine Apparatur zusammengestellt, die zu jeder beliebigen Zeit eine sehr genaue Ablesung der durch das Calciumoxyd gebundenen Wassermenge gestattet.

Abbildung 2 veranschaulicht die hierfür verwendete Versuchsanordnung.

Die Hydratationsapparatur besteht in ihrem wesentlichen Teil aus dem Präparatenglas f aus Kieselglas. Dieses dient der Aufnahme eines

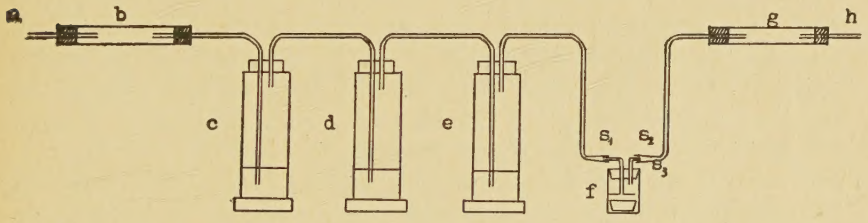

Abb. 2. **Apparatur zur Hydratation des gebrannten Kalkes im kohlensäurefreien Luftstrom.**
a: Luftzutritt aus der Preßluftbombe, b: Kalknatronrohr, c: konz. Kalilauge, d und e: verd. Schwefelsäure mit bekannter Wasserdampftension f: Präparatenglas mit Kalk, s_1, s_2, s_3: Schliffe, g: Kalknatronrohr.

Platinschälchens mit der zu untersuchenden Substanz und gestattet die Durchleitung eines Luftstromes mit einem bestimmten Wasserdampfpartialdruck. Aus einer Preßluftbombe wird dieser Luftstrom bei a eingeführt und zur Abgabe der Kohlensäure durch ein Kalknatronrohr b, sowie eine Waschflasche c mit konzentrierter Kalilauge geleitet. In zwei weiteren Waschflaschen d und e, in welchen sich verdünnte Schwefelsäure bekannter Wasserdampftension befindet, nimmt er Wasserdampf auf und erhält einen bestimmten Wasser-

dampfgehalt. Dieser so vorbereitete Luftstrom gelangt in das Präparatenglas und streicht über das Calciumoxyd hinweg, sodaß er an dieses seine Feuchtigkeit abgeben kann. Gegen die atmosphärische Kohlensäure wird er durch ein Kalknatronrohr g geschützt. Das Präparatenglas kann durch Öffnen der Schliffe s_1 und s_2 leicht aus der Apparatur herausgenommen werden.

2. Menge und Art der Wasserbindung.

Bei der Untersuchung des Verhaltens von Kalk gegenüber Wasser wurde von dem Grundprinzip ausgegangen, daß zuverlässige Ergebnisse nur dann zu erhalten seien, wenn 1. ganz einwandfreies Ausgangsmaterial gewählt wurde, 2. die Reaktionen unter eindeutigen und wohldefinierten Versuchsbedingungen zur Ausführung gelangten. Zur Herstellung des Calciumoxyds wurde daher reinstes Calciumhydroxyd, bzw. Calciumcarbonat verwandt, welche von fremden Beimengungen vollständig frei waren. Die Ausgangsverbindungen wurden 2 Stunden im elektrischen Tiegelofen bei 950° C geglüht und das gebildete Calciumoxyd in einem Exsikkator über Ätzkalk auf Zimmertemperatur gebracht. Der so vorbereitete Kalk wurde dann in dem verschlossenen Präparatenglas gewogen und nachdem dieses in die oben beschriebene Apparatur eingesetzt war, dem kohlensäurefreien Luftstrom ausgesetzt. Die Stärke des Luftstromes wurde derart reguliert, daß pro Minute 50 Luftblasen in den Waschflaschen emporstiegen. Seine Wasserdampftension betrug 13,5 mm Hg. Die Hydration erfolgte in einem Raume mit geringen Temperaturschwankungen. Die Gewichtszunahme des gebrannten Kalks wurde in bestimmten Zeitabständen in dem verschlossenen Präparatenglas bestimmt. Um eine gleichmäßige Wasseraufnahme durch das pulverisierte Calciumoxyd zu gewährleisten, wurde die Substanz in der flachen Platinschale bei jeder Wägung gut durchgerüttelt.

Auf Abbildung 3 und Tabelle I wurden die Zahlenwerte für die Wasserzunahme in Gewichtsprozent zur Darstellung gebracht. Die Reaktion verlief in den ersten 64 Versuchsstunden rasch und vollständig gleichmäßig. In dieser Zeit betrug die Gewichtszunahme bereits 34%. Damit war die Wasseraufnahme jedoch noch nicht zum Stillstand gekommen, aber sie verlangsamte sich dann ganz beträchtlich, sodaß sie bis zur Gewichtskonstanz 288 Stunden benötigte. Im ganzen betrug die Zunahme 35,78%.

Bei der Verfolgung der Hydratation des gebrannten Kalks fiel auf, daß nicht, wie zu erwarten gewesen wäre, 32,14% Wasser auf-

Tabelle I.

Hydratation des gebrannten Kalks in Abhängigkeit von seiner Wasserdampftension.

Einwaage: 0,7363 g, Brenntemperatur: 950° C,
Wasserdampftension: 13,5 mm Hg, Temperatur: 18°—20° C.

Wasseraufnahme in Gramm	Wasseraufnahme in Gew. %	Anzahl der Stunden
0,0041	0,56	1
0,0652	8,85	16
0,0981	13,32	24
0,1640	22,27	40
0,1962	26,65	48
0,2525	34,30	64
0,2590	35,18	72
0,2604	35,37	96
0,2613	35,48	120
0,2619	35,57	144
0,2626	35,66	192
0,2632	35,75	240
0,2634	35,78	288
0,2634	35,78	336

genommen wurden, d. h. auf ein Mol Calciumoxyd ein Mol Wasser, wie es der Gleichung $CaO + H_2O = Ca(OH)_2$ entspricht, sondern daß darüber hinaus eine Mehraufnahme von 3,67 % festzustellen war.

Auf Abbildung 3 wurde der theoretische H_2O-Wert durch eine

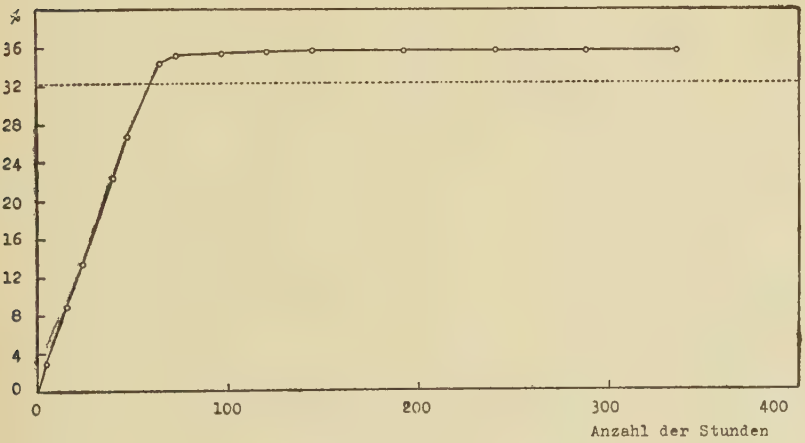

Abb. 3. **Hydratation des gebrannten Kalkes.**
Brenntemperatur: 950° C, Wasserdampftension: 13,5 mm Hg,
Temperatur: 18 bis 20° C.

gestrichelte Linie angedeutet, um den Mehrbetrag der Wasseraufnahme kenntlich zu machen.

Die Erscheinung, daß beim Löschen des Kalkes mehr Wasser aufgenommen wird, als es der Formel $Ca(OH)_2$ entspricht, ist in der Literatur schon seit langem bekannt. So wußten schon die Fabrikanten des Chlorkalks, daß das lufttrockene Hydrat, welches sie verarbeiteten, im allgemeinen etwa 1,15 bis 2% mehr Wasser enthielt, als ihm formelmäßig zukommt (Seliwanow 1914). Ebenso hat Knapp (1904) beobachtet, daß das Hydrat in einer mit Wasserdampf gesättigten Atmosphäre bis zu 6,17% Wasser mehr aufzunehmen vermag. Herzfeld (1897) verwendete einen in Wasserüberschuß gelöschten Kalk, den er zwischen Leinwand bei einem Drucke von 250 Atmosphären mit einer Presse abpreßte. Solch ein Hydrat enthielt 10,5 bis 11% mehr Wasser, als es der Formel $Ca(OH)_2$ entspricht!

Präparate, welche dem theoretischen Wassergehalt von 32,14% H_2O sehr nahe kommen, wurden auch von Karcz (1898) durch Trocknen im Exsikkator bei allerdings nicht definierter Wasserdampftension erhalten. Aus seinen Trockenversuchen geht hervor, daß mit steigender Temperatur kontinuierlich Wasser abgegeben wird, bis die Zusammensetzung $Ca(OH)_2$ erreicht ist.

Herzfeld, wie Karcz nahmen an, daß dieses Wasser den Charakter eines Kristallwassers habe. Seliwanow (1914) bestritt dies jedoch ganz entschieden und wies nach, daß das in Frage kommende Wasser von dem Calciumhydroxyd nur labil festgehalten wurde. Er hielt es für Absorptionswasser. Auch Hüttig (1930) schreibt dem über die Zusammensetzung $Ca(OH)_2$ hinaus festgehaltenen Wasser einen gänzlich anderen Charakter zu als der Wasserbindung innerhalb des Monohydrats. Er konnte ferner nachweisen, daß dieses labil festgehaltene Wasser über 76%-iger Schwefelsäure nahezu vollständig zu entfernen ist.

Rodt (1936) stellt bei der Hydratation des gebrannten Kalks fest, daß Calciumhydroxyd ständig eine kleine Menge Wasser von etwa 0,13 Mol zurückhält, welches in absehbarer Zeit nicht daraus verschwindet.

Aus den angeführten Literaturangaben geht deutlich hervor, daß Calciumhydroxyd sowohl beim Stehen an der Luft, als auch in einer mit Wasserdampf gesättigten Atmosphäre mehr Wasser enthält, als ihm nach seiner Formel: $Ca(OH)_2$ zukommt. Nicht ganz eindeutig dagegen ist der Charakter dieses Wasserüberschusses erkannt.

Die in den folgenden Abschnitten behandelten Versuchsreihen

wurden daher durchgeführt, um zur Klärung dieser Fragen beizutragen.

3. Hydratationsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Wasserdampftension.

Die Hydratation einer weiteren Kalkprobe wurde unter den gleichen Bedingungen vorgenommen wie in dem Versuch Nr. 1, nur wurde bei einer wesentlich kleineren Wasserdampftension gearbeitet, die man durch Änderung des Schwefelsäuregehaltes in den Waschflaschen nach Belieben einstellen kann. Die Brenntemperatur des Kalks betrug wieder 950° C, die Wasserdampftension nur 8,5 mm Hg.

Die Zahlenwerte dieses Versuches sind auf Tabelle II und in Abbildung 4 dargestellt. Erwartungsgemäß ist die Reaktionsgeschwindig-

Tabelle II.

Hydratation des gebrannten Kalkes in Abhängigkeit von seiner Wasserdampftension.

Einwaage: 0,5410 g CaO, Brenntemperatur: 950° C
Wasserdampftension: 8,5 mm Hg, Temperatur: 18°—20° C.

Wasseraufnahme in Gramm	Wasseraufnahme in Gew. %	Anzahl der Stunden
0,0053	0,98	3
0,0437	8,07	22
0,0849	15,61	47
0,0871	16,09	50
0,0970	17,93	54
0,1292	23,88	72
0,1404	25,95	78
0,1669	30,85	95
0,1732	32,01	103
0,1819	33,62	118
0,1836	33,94	127
0,1849	34,17	143
0,1853	34,25	151
0,1859	34,37	166
0,1864	34,45	240
0,1864	34,45	360

keit bei der geringeren Wasserdampftension wesentlich langsamer. Der Kurvenverlauf in Abb. 4 ist nicht so steil wie der in Abb. 3. Aber trotz der niedrigeren Wasserdampftension hört die Wasseraufnahme mit dem Erreichen des theoretischen Wertes nicht auf, sondern geht wiederum darüber hinaus. Es wird jedoch nur ein Höchstwert von

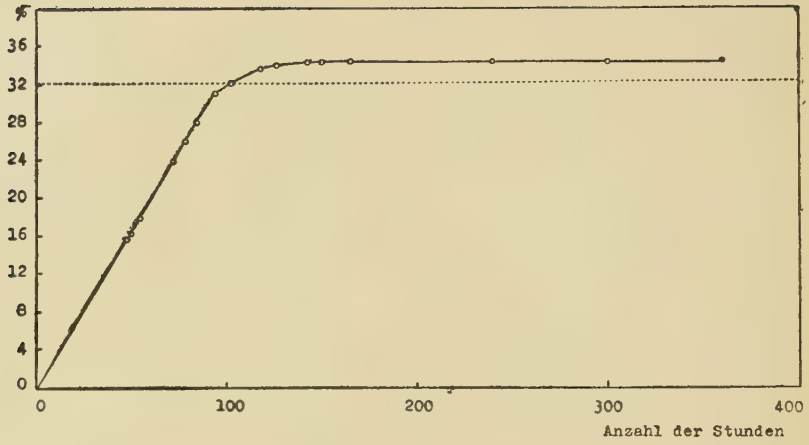

Abb. 4. **Hydratation des gebrannten Kalkes.**
Brenntemperatur: 950° C, Wasserdampftension: 8,5 mm Hg, Temperatur: 18 bis 20° C.

34.45 % H_2O erreicht. Die überschüssige Wasseraufnahme beträgt also noch 2.32 % H_2O gegenüber 3.67 % des Versuches Nr. 1, bezw. in Mol umgerechnet: 0,07 Mol anstatt 0.11 Mol. Dieser Versuch zeigt demnach, daß mit der Abnahme der Wasserdampftension sowohl eine Verlangsamung der Reaktionsgeschwindigkeit, als auch eine Abnahme der über das Monohydrat hinaus festgehaltenen Wassermenge verbunden ist.

4. Bindungscharakter des über das Monohydrat hinaus aufgenommenen Wassers.

Im Folgenden wurde versucht, den Bindungscharakter des über den theoretischen Wassergehalt aufgenommenen Wassers zu bestimmen, d. h. festzustellen, ob es sich um hydratisch oder adsorptiv gebundenes Wasser handelt. Letzteres mußte durch Anwendung von Trockenmitteln zu entziehen sein. Es wurde daher zunächst Calciumoxyd, dessen Brenntemperatur 950° C betrug, bei einer Wasserdampftension von 13.5 mm Hg hydratisiert. Die Versuchbedingungen gleichen denen der ersten Hydratationsversuche. Nachdem das Maximum der Wasseraufnahme erreicht war, begann die Entwässerung des Hydrates mittels eines trockenen Luftstromes. Dieser wurde so er-

halten, daß in die beiden Waschflaschen der Hydratationsapparatur statt verdünnter Schwefelsäure 76%-ige mit einer Wasserdampftension von 0.02 mm Hg eingefüllt wurde. Der die Waschflaschen verlassende kohlensäurefreie Luftstrom hatte eine Wasserdampftension von nahezu 0 mm Hg und war geeignet, dem gebildeten Hydroxyd Adsorptionswasser zu entreißen. Wie auf Abb. 5 und Tab. III zu

Tabelle III.

Hydratation des gebrannten Kalks und Trocknung des Hydrats mit 76% iger Schwefelsäure.

Einwaage: 0,3824 g CaO, Brenntemperatur: 950° C,
p_{H_2O} = 13,5 mm Hg; p_{H_2O} = 0,02 mm Hg; p_{H_2O} = 13,5 mm Hg.

Wasseraufnahme in Gramm	Wasseraufnahme in Gew.%	Anzahl der Stunden
0,0139	3,64	4
0,0653	17,08	28
0,0979	25,60	44
0,1154	29,97	52
0,1320	34,52	68
0,1346	35,20	76
0,1362	35,62	92
0,1368	35,77	140
0,1371	35,85	163
0,1320	34,54	165
0,1304	34,10	170
0,1297	33,92	172
0,1250	32,67	187
0,1250	32,67	214
0,1250	32,67	236
0,1325	34,65	239
0,1351	35,53	242
0,1369	35,80	304

sehen ist, setzt tatsächlich schon nach kurzer Zeit eine Abnahme des Wassergehaltes ein. Das überschüssige Wasser wird also verhältnismäßig leicht von dem Hydrat an den getrockneten Luftstrom abgegeben, sodaß schon nach 3 Tagen der theoretische Wert fast erreicht wird. Ein kleiner Rest von etwa ½% H_2O läßt sich auch bei längerer Trockenzeit nicht vollständig austreiben.

Nachdem während zwei Tagen keine Gewichtsveränderung zu bemerken war, wurde die Wasserdampftension wieder auf den Anfangswert von 13,5 mm Hg gebracht. Sofort begann das Hydrat Wasser aufzunehmen. Nach weiteren zwei Tagen war bereits der Maximal-

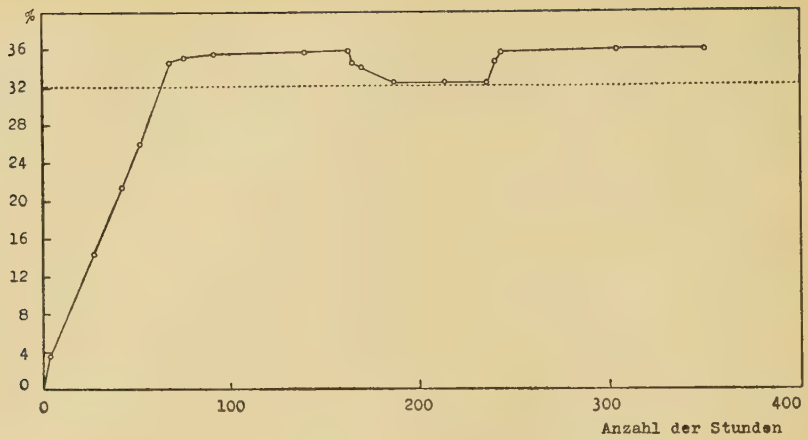

Abb. 5. **Hydratation des gebrannten Kalkes.**

Brenntemperatur: 950° C, Wasserdampftension: 13,5 mm Hg, Trocknung mit 76%-iger Schwefelsäure, Wasserdampftension: 13,5 mm Hg.

wert erreicht, der sich auch im Laufe der nächsten Tage nicht mehr änderte.

Durch den folgenden Versuch sollte ermittelt werden, ob die beobachtete Mehraufnahme von Wasser auch bei höheren Temperaturen stattfindet. Hierzu wurde in gleicher Weise gebrannter Kalk bei einer über 100° C liegenden Reaktionstemperatur von 125° C hydratisiert. Es ging hierbei die Wasseraufnahme bei demselben Ausgangsmaterial und der gleichen Wasserdampftension nicht über den theoretischen Wert hinaus, wie dies Abb. 6 und Tab. IV zeigen. Die Wasserbindung

Tabelle IV.

Hydratation des gebrannten Kalks bei erhöhter Reaktionstemperatur.

Einwaage: 0,3743 g CaO, Brenntemperatur: 950° C, Wasserdampftension: 13,5 mm Hg, Temperatur: 125° C.

Wasseraufnahme in Gramm	Wasseraufnahme in Gew. %	Anzahl der Stunden
0,0088	2,35	1
0,0629	16,80	25
0,1167	31,18	49
0,1177	31,45	54
0,1190	31,79	70
0,1193	31,87	78
0,1195	31,93	93
0,1195	31,93	102
0,1195	31,93	126
0,1195	31,93	174
0,1195	31,93	222
0,1195	31,93	246

vollzog sich mit einer größeren anfänglichen Reaktionsgeschwindigkeit. Nach 49 Stunden hatte das Calciumoxyd bereits 31,18% H_2O gebunden. Nun setzte augenblicklich eine auffallend starke Verlangsamung der Wasseraufnahme ein, sodaß in den folgenden Tagen die Zunahme nur noch wenige Bruchteile von Gewichtsprozenten betrug. Der theoretische Wert konnte mit 31,93%, bzw. 0,994 Mol Wasseraufnahme nahezu erreicht werden.

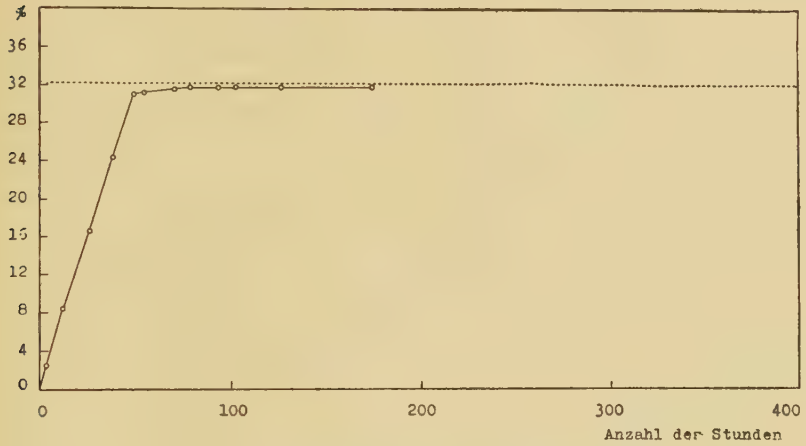

Abb. 6. **Hydratation des gebrannten Kalkes.**
Brenntemperatur: 950° C, Wasserdampftension: 13,5 mm Hg, Temperatur: 125° C.

Aus den Hydratationsversuchen geht wohl eindeutig hervor, daß das über das Calciummonohydrat hinausgehende Wasser einen anderen Bindungscharakter besitzt als das Hydratwasser. Die Menge dieses locker gebundenen Wassers ist abhängig von der Wasserdampftension. Auffallend dabei ist die Tatsache, daß das Monohydrat selbst bei ganz kleinem Wasserdampfdruck schon in der Lage ist, Wasser aufzunehmen. Andererseits läßt sich dieses Wasser wieder leicht durch Trockenmittel, wie konzentrierte Schwefelsäure oder Phosphorpentoxyd, entziehen. Ebenso entweicht es beim Erhitzen des Hydrats auf 125° C (vergl. Abb. 6), während sich das Hydrat selbst erst bei einer Temperatur von 350° C zu zersetzen beginnt. Es sei bei dieser Gelegenheit darauf hingewiesen, daß das über die Zusammensetzung MeO—H_2O hinausgehende Wasser den gleichen Bindungscharakter aufweist, wie er auch von H ü t t i g und Mitarbeitern (1929/30) bei den bereits behandelten Hydraten der Systeme der zweiwertigen Me-

talle $BeO—H_2O$, $MgO—H_2O$, $CoO—H_2O$, $NiO—H_2O$ und $Cd—H_2O$ beschrieben wurde.

Entsprechende Wasserdampfabsorptionen sind durch Fricke und Hüttig (1937), van Bemmelen (1910) auch bei anderen Hydraten festgestellt worden, z. B. bei den Hydraten des Eisenoxyds, des Aluminium- und Chromoxyds.

Aus den oben ausgeführten Hydratationsversuchen, sowie aus den erwähnten analogen Betrachtungen anderer Verfasser an zweiwertigen Metalloxyd-Wassersystemen läßt sich wohl die Schlußfolgerung ziehen, daß es sich bei der Wasseraufnahme des Calciumhydroxyds augenscheinlich um Adsorptionswasser handeln muß. Die Fähigkeit des Hydrats, schon bei sehr geringen Wasserdampfspannungen aus der Atmosphäre Feuchtigkeit aufzunehmen, dürfte in erster Linie an der außergewöhnlichen Feinkörnigkeit liegen, die im vorliegenden Falle 0,1 μ im Durchschnitt beträgt.

Um eine richtige Vorstellung von der ungeheuer großen Oberfläche eines derart feinen Materials zu gewinnen, wurde die spezifische Oberfläche des Calciumhydroxyds berechnet. Diese ergibt sich aus der Korngröße des Hydrats und seiner Dichte. Nach den neuesten Aufnahmen des hydratisierten Kalks von Eitel und Mitarbeitern (1939) mit dem Elektronenmikroskop hat man sich die kleinsten Teile des feinkörnigen Calciumhydroxyds als Sphärolithe oder Kügelchen vorzustellen. Bei einem Radius von $r = 5 \times 10^{-6}$ beträgt das Volumen eines derartigen Kügelchens $V = 5{,}236 \times 10^{-16}$ ccm. Das Gewicht eines $Ca(OH)_2$-Körnchens ergibt sich bei einer Dichte von 2,23 als $m = 1{,}1676 \times 10^{-15}$ gr. Die Anzahl der Körnchen in einem Gramm der Substanz beträgt

$$\frac{1}{1{,}1676 \times 10^{-15}} = 85644 \times 10^{10}.$$

Die spezifische Oberfläche eines Grammes Calciumhydroxyd errechnet sich aus der Oberfläche eines Körnchens $O = 3{,}14159 \times 10^{-10}$ und der Anzahl der Körner pro Gramm und beträgt hiernach 269060 qcm. Bei einer derart großen Oberfläche ist es verständlich, daß selbst bei geringen Wasserdampftensionen aus der Atmosphäre dennoch leicht Wasser adsorbiert werden kann. Die Dicke dieser angelagerten Wasserschicht kann aus der spezifischen Oberfläche und der von einem Gramm Calciumhydroxyd aufgenommenen Wassermenge berechnet werden. Nach den Ergebnissen aus Tab. I und II beträgt die Wasserdampfaufnahme des Hydrates pro Gramm 0,037 gr, bei einer Wasserdampftension von 13,5 mm Hg. Auf die Gesamtober-

fläche des Monohydrats verteilt, ergibt sich hieraus die Dicke der Wasserschicht zu

$$\frac{0{,}037}{269060}\,\text{cm} = 13{,}654\,\text{Å}.$$

Da nach Herz (1932) der Radius eines Wassermoleküls 1,1 Å beträgt, so werden bei einer Dicke der Adsorptionsschicht von 13,654 Å sechs Schichten von Wassermolekülen übereinander gelagert.

5. Hydratationsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von Glühtemperatur und Korngröße des Calciumoxyds.

Nachdem sich bei der Hydratation des gebrannten Kalks eine Abhängigkeit zu der jeweils herrschenden Wasserdampftension ergeben hat, sollte in der folgenden Versuchsreihe ermittelt werden, welchen Einfluß die Glühtemperatur des Calciumoxyds auf die Hydratationsgeschwindigkeit hat. Es gelangten deshalb mehrere Kalkproben verschiedener Glühtemperatur zur Hydratation. Um unkontrollierbare Streuungen zu vermeiden, die sich aus einem verschiedenartigen Ausgangsmaterial oder durch eine unterschiedliche Glühdauer ergeben könnten, wurden sämtliche Calciumoxyde durch zweistündiges Glühen von reinstem Calciumhydroxyd der Firma E. Merck, Darmstadt, hergestellt. Desgleichen gelangten ungefähr gleichgroße Mengen zur Einwaage. Gleichfalls wurde dafür Sorge getragen, daß in jedem Falle Wasserdampftension und Reaktionstemperatur übereinstimmten. Die einzelnen Kalkproben wurden in einem elektrischen Tiegelofen bei folgenden Temperaturen geglüht: 750°, 900°, 1050°, 1100°, 1150°, 1200° C. Um das Hydratationsvermögen des bei sehr hoher Temperatur hergestellten Calciumoxyds zu prüfen, wurde eine Menge im elektrischen Lichtbogen bei über 2000° C gesintert und ebenfalls hydratisiert.

Die Ergebnisse dieser Versuchsreihe wurden aus den Tabellen V bis XI in Abbildung 7 veranschaulicht. Die Darstellung läßt erkennen, daß mit der Höhe der Brenntemperatur die Hydratationsgeschwindigkeit geringer wird. Die Verlangsamung der Reaktion vollzieht sich jedoch nicht ganz gleichmäßig. Während die Hydratations-Kurven (1—5) der bei 750° C bis 1150° C geglühten Oxyde ziemlich dicht beieinander liegen, d. h. die Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit nur unbedeutend ist, weicht die Kurve der 1200° C-Glühprobe ein großes Stück davon ab. In noch größerem Abstande verläuft die Kurve der im Lichtbogen bei über 2000° C gesinterten Kalkprobe.

Tabelle V.

Hydratation des gebrannten Kalks in Abhängigkeit von seiner Glühtemperatur.

Einwaage: 0,3837 g CaO, Brenntemperatur: 750° C,
Wasserdampftension: 8,5 mm Hg, Temperatur: 18°—20° C.

Wasseraufnahme in Gramm	Wasseraufnahme in Gew. %	Anzahl der Stunden
0,0012	0,31	1/2
0,0018	0,47	1
0,0050	1,30	4
0,0290	7,56	24
0,0347	9,04	29
0,0619	16,28	48
0,0933	24,31	73
0,1197	31,20	95
0,1229	32,04	100
0,1299	33,85	118
0,1308	34,08	127
0,1318	34,35	142
0,1319	34,38	166
0,1319	34,38	174
0,1320	34,40	190
0,1320	34,40	214
0,1320	34,40	334

Tabelle VI.

Hydratation des gebrannten Kalks in Abhängigkeit von seiner Glühtemperatur.

Einwaage: 0,3725 g CaO, Brenntemperatur: 900° C.
Wasserdampftension: 8,5 mm Hg, Temperatur: 18°—20° C.

Wasseraufnahme in Gramm	Wasseraufnahme in Gew. %	Anzahl der Stunden
0,0015	0,40	1
0,0040	1,07	3
0,0264	7,10	22
0,0341	9,17	28
0,0561	15,12	48
0,0853	22,90	73
0,1114	29,92	95
0,1142	30,66	100
0,1229	33,02	118
0,1238	33,25	127
0,1259	33,80	142
0,1262	33,90	165
0,1267	34,03	189
0,1275	34,25	213
0,1279	34,35	261
0,1283	34,46	309
0,1285	34,51	333
0,1285	34,51	381

Tabelle VII.

Hydratation des gebrannten Kalks in Abhängigkeit von seiner Glühtemperatur.

Einwaage: 0,3675 g CaO, Brenntemperatur: 1050° C, Wasserdampftension: 8,5 mm Hg, Temperatur: 18°—20° C.

Wasseraufnahme in Gramm	Wasseraufnahme in Gew. %	Anzahl der Stunden
0,0016	0,44	1
0,0046	1,25	3
0,0227	6,18	21
0,0301	8,18	27
0,0526	12,98	48
0,0796	28,05	95
0,1032	29,17	100
0,1085	31,67	118
0,1176	32,32	127
0,1205	33,06	142
0,1223	33,18	166
0,1240	33,66	175
0,1258	34,23	191
0,1260	34,29	263
0,1266	34,45	311
0,1269	34,53	335
0,1269	34,53	383

Tabelle VIII.

Hydratation des gebrannten Kalks in Abhängigkeit von seiner Glühtemperatur.

Einwaage 0,3693 g CaO, Brenntemperatur: 1100° C, Wasserdampftension: 8,5 mm Hg, Temperatur: 18°—20° C.

Wasseraufnahme in Gramm	Wasseraufnahme in Gew. %	Anzahl der Stunden
0,0068	1,68	6
0,0232	5,73	24
0,0293	7,25	29
0,0398	7,81	33
0,0487	12,05	48
0,0569	14,08	57
0,0744	18,41	73
0,0788	19,45	77
0,0829	20,50	81
0,1019	25,21	100
0,1211	29,95	120
0,1326	32,79	142
0,1358	33,59	192
0,1375	34,02	200
0,1381	34,16	248
0,1386	34,26	272
0,1388	34,33	291
0,1388	34,33	360

Tabelle IX.

Hydratation des gebrannten Kalks in Abhängigkeit von seiner Glühtemperatur.

Einwaage: 0,3604 g CaO, Brenntemperatur: 1150° C, Wasserdampftension: 8,5 mm Hg, Temperatur: 18°—20° C.

Wasseraufnahme in Gramm	Wasseraufnahme in Gew.-%	Anzahl der Stunden
0,0017	0,47	1
0,0076	2,11	6
0,0220	6,10	25
0,0396	10,99	45
0,0477	13,24	54
0,0641	17,79	72
0,0832	23,09	93
0,1053	29,21	120
0,1159	32,15	141
0,1190	33,01	165
0,1232	34,18	191
0,1236	34,30	217
0,1245	34,63	309
0,1250	34,68	357
0,1250	34,68	405

Tabelle X.

Hydratation des gebrannten Kalks in Abhängigkeit von seiner Glühtemperatur.

Einwaage: 0,3696 g CaO, Brenntemperatur: 1200° C, Wasserdampftension: 8,5 mm Hg, Temperatur: 18°—20° C.

Wasseraufnahme in Gramm	Wasseraufnahme in Gew.-%	Anzahl der Stunden
0,0003	0,08	1
0,0008	0,22	2
0,0056	1,51	19
0,0071	1,92	25
0,0131	3,54	44
0,0363	9,82	90
0,0486	13,15	114
0,0524	14,18	121
0,0613	16,59	138
0,0745	20,16	162
0,0870	23,54	185
0,0989	26,76	210
0,1177	32,59	259
0,1218	32,96	282
0,1242	33,60	306
0,1262	34,15	354
0,1268	34,31	378
0,1274	34,47	450

Tabelle XI.

Hydratation des gebrannten Kalks in Abhängigkeit von seiner Brenntemperatur.

Einwaage: 0,3979 g CoO, Brenntemperatur $> 2000^0$ C,
Wasserdampftension: 8,5 mm Hg, Temperatur: 18^0—20^0 C.

Wasseraufnahme in Gramm	Wasseraufnahme in Gew.-%	Anzahl der Stunden
0,0006	0,15	2
0,0011	0,28	5
0,0047	1,18	21
0,0125	3,14	44
0,0203	5,10	68
0,0367	9,23	117
0,0440	11,06	140
0,0463	11,64	149
0,0503	12,64	168
0,0547	13,75	188
0,0565	14,20	197
0,0601	15,11	215
0,0639	16,06	236
0,0722	18,15	284
0,0736	18,50	294
0,0761	19,13	308
0,0793	19,93	334
0,0824	20,71	360
0,0844	21,21	380
0,0873	21,94	404
0,0917	23,04	452
0,0937	23,55	476
0,0957	24,05	500

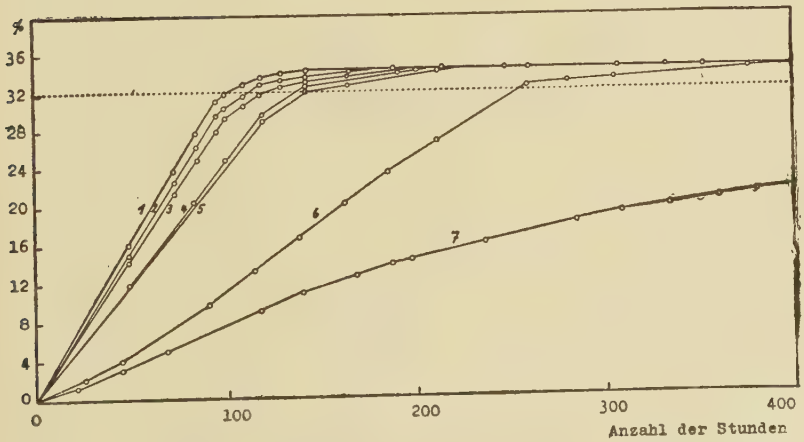

Abb. 7. **Hydratationsgeschwindigkeit des gebrannten Kalkes in Abhängigkeit von seiner Brenntemperatur.**
Die einzelnen Kalkproben wurden bei folgenden Temperaturen gebrannt: Kurve 1: 750^0, Kurve 2: 900^0, Kurve 3: 1050^0, Kurve 4: 1100^0, Kurve 5: 1150^0, Kurve 6: 1200^0, Kurve 7: $> 2000^0$ C.

Es ergibt sich also mit der Erhöhung der Glühtemperatur eine ganz beträchtliche Abnahme der Hydratationsgeschwindigkeit, die zunächst von 750° C bis 1150° C noch gering ist, aber ab 1200° C ganz bedeutend zunimmt (Kurve 6), und, wie die Kurve 7 erkennen läßt, im „geschmolzenen" Oxyd ihren niedrigsten Wert erreicht.

Eine Erklärung für die Verlangsamung der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Glühtemperatur dürfte wohl darin zu suchen sein, daß mit steigender Temperatur eine Kornvergrößerung des Calciumoxyds stattfindet. Diese Kornvergrößerung scheint ab 1200° C besonders stark in Erscheinung zu treten. Sie entsteht dadurch, daß sich kleinere Teilchen zusammenschließen. Durch dieses Zusammenbacken der einzelnen Körnchen wird jedoch die gesamte Oberfläche wesentlich kleiner, was notgedrungen eine Verlangsamung der Wasseraufnahme zur Folge haben muß.

Daß die Hydratationsgeschwindigkeit tatsächlich durch die Korngröße beeinflußt wird, zeigt der folgende Versuch, in welchem die Reaktionsfähigkeit von Kalkproben verschiedener Korngröße geprüft werden sollte.

Zu diesem Zwecke wurde ein bei 1200°C geglühtes Calciumoxyd pulverisiert und durch ein 4900-Maschensieb durchgelassen und sowohl die durchgesiebte Probe mit einer Korngröße von unter 88 μ, als auch der Rückstand mit einer Korngröße von über 88μ hydratisiert. Um die Reaktion möglichst zu beschleunigen, wurde eine verhältnismäßig große Wasserdampftension gewählt. Sie betrug 16,5 mm Hg.

Die Ergebnisse dieses Versuchs wurden in Tabelle XII und XIII vereinigt und in Abbildung 8 dargestellt. Die Hydratationswerte lassen eine deutliche Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Korngröße erkennen. Kurve 1 mit dem feinkörnigeren Calciumoxyd verläuft steiler als Kurve 2 mit dem gröberen Material. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist also der Korngröße umgekehrt proportional. Auch die über das Monohydrat hinaus aufgenommene Wassermenge ist bei dem feinkörnigen Material etwas größer.

Tabelle XII.

Hydratationsgeschwindigkeit des gebrannten Kalks in Abhängigkeit von seiner Korngröße.

Einwaage: 0,4026 g CaO, Brenntemperatur 1200° C,
Korngröße $< 88\,\mu$, Wasserdampftension: 16,5 mm Hg.

Wasseraufnahme in Gramm	Wasseraufnahme in Gew. %	Anzahl der Stunden
0,0044	1,08	2
0,0318	7,90	17
0,0509	12,60	26
0,0828	20,57	41
0,0987	24,52	49
0,1233	30,63	65
0,1322	32,84	74
0,1397	34,70	90
0,1459	36,24	137
0,1477	36,69	162
0,1490	37,01	186
0,1504	37,36	212
0,1514	37,61	257
0,1526	37,90	305
0,1548	38,45	401

Tabelle XIII.

Hydratationsgeschwindigkeit des gebrannten Kalks in Abhängigkeit von seiner Korngröße.

Einwaage: 0,5524 g CaO, Brenntemperatur: 1200° C,
Korngröße: $> 88\,\mu$, Wasserdampftension: 16,5 mm Hg.

Wasseraufnahme in Gramm	Wasseraufnahme in Gew. %	Anzahl der Stunden
0,0053	0,96	2
0,0356	6,45	17
0,0553	10,01	26
0,0887	16,06	41
0,1075	19,46	49
0,1409	25,51	65
0,1582	28,64	74
0,1781	32,24	90
0,1946	35,23	137
0,1973	35,72	162
0,1987	35,97	186
0,2000	36,21	212
0,2029	36,73	257
0,2037	36,88	305
0,2059	37,27	401

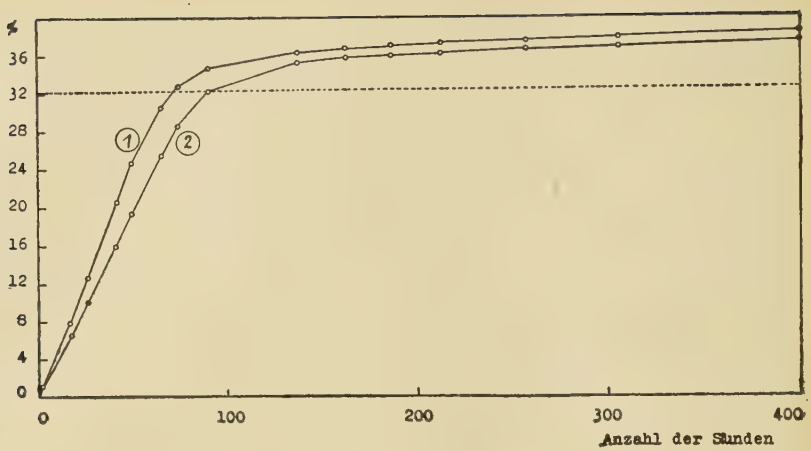

Abb. 8. **Hydratationsgeschwindigkeit des gebrannten Kalkes in Abhängigkeit von seiner Korngröße.**

Die einzelnen Kalkproben hatten folgende Korngröße:
Kurve 1 : $< 88\,\mu$, Kurve 2 : $> 88\,\mu$.
Die Brenntemperatur betrug 1200°, die Wasserdampftension 16,5 mm Hg.

IV. Dichtebestimmungen von CaO und $Ca\langle OH\rangle_2$.

1. Angaben über frühere Dichtebestimmungen des Calciumoxyds und seines Hydrats.

Beim Überprüfen des Schrifttums über den Kalk finden sich viele Widersprüche in den Resultaten. So ergeben sich bei den Angaben über die Dichte des gebrannten Kalks und seines Hydrats stark voneinander abweichende Werte. In den meisten Fällen wird für den hydratisierten Kalk die Dichte 2,08 angegeben, ein Wert, der zum ersten Male von Filhol (1847) gefunden wurde. Einen wesentlich höheren Wert ermittelte jedoch später Lamy (1878) mit 2,236 bis 2,239. Allerdings sollte diese Dichte nur für kristallisiertes Calciumhydroxyd gelten. Für das pulverige Hydroxyd, das bei der Hydratation des gebrannten Kalks entsteht und damals noch für amorph galt, wurde auch von ihm das spezifische Gewicht mit 2,08 angegeben. Seitdem wurde in der Literatur ein Unterschied gemacht zwischen einem amorphen Calciumhydroxyd von der Dichte 2,08 und einem kristallinen Hydrat von der Dichte 2,236.

In neuerer Zeit jedoch erbrachten röntgenographische Untersuchungen, die Harrington (1927) durchführte, einwandfrei den Nachweis, daß auch beim Kalklöschen ein Calciumhyroxyd entsteht, welches, entgegen den früheren Anschauungen, mikrokristallin ist. Um so merkwürdiger mußte es anmuten, daß dieses feinkristalline Hydrat eine wesentlich geringere Dichte haben sollte als das grobkristalline. Tatsächliche gelang es Joye und Demont (1929) bei der Nachprüfung der Dichte des mikrokristallinen Calciumhydroxyds einen wesentlich höheren Wert zu ermitteln. Sie fanden eine Dichte von 2,239 und erreichten damit eine vollständige Übereinstimmung mit Lamy's Angabe für das grobkristalline Hydrat.

Bei den Dichtebestimmungen für das Calciumoxyd ergeben sich ähnliche Unklarheiten.

Brügelmann (1890) bestimmte für die Dichte des Calcium-

oxyds, das er aus Carbonat. bzw. Hydroxyd gewann, einen Mittelwert von 3,255.

Moissan (1902) glühte das Oxyd bei einer Temperatur von 1500° C und erhielt bei der Dichtebestimmung einen Wert von 3,30.

Einen hiermit sehr gut übereinstimmenden Wert fanden Day und Mitarbeiter (1906) mit einer Dichte von 3,306.

Canolt (1913) gelang es, reinen Kalk bei 2750° C zu schmelzen, wobei er farblose bis schwach gelbliche, würfelförmige Kristalle erhielt, deren spezifisches Gewicht er mit 3,32 ermittelte.

2. Dichtebestimmungen des gebrannten Kalks und seines Hydrats.

Bei sämtlichen Dichtebestimmungen des Calciumoxyds läßt sich ein Zusammenhang zwischen Glühtemperatur und Dichte erkennen. Aber die Tatsache, daß weder bei dem Calciumoxyd, noch bei dem Hydroxyd einheitliche Ergebnisse festzustellen waren, gab die Veranlassung, für beide Stoffe erneut Dichtebestimmungen vorzunehmen.

a) Dichtebestimmung des Calciumoxyds und deren Abhängigkeit von der Glühtemperatur.

Um zuverlässige Werte zu erhalten, wurde streng darauf geachtet, daß die Versuchsbedingungen so eindeutig wie möglich gewählt wurden. Vor allem wurde auf ein einwandfreies Ausgangsmaterial besonderer Wert gelegt.

Das Calciumoxyd wurde durch Glühen von reinstem Calciumcarbonat gewonnen. Die Dichtebestimmung wurde mittels Langhalspyknometer von 10 cm^3 Inhalt vorgenommen. Als Füllflüssigkeit diente reines, wasserfreies Petroleum von der Dichte 0,802 bei 25° C. Petroleum zeichnet sich durch eine sehr gute Benetzbarkeit aus und hat Benzol oder Benzin gegenüber den Vorteil eines wesentlich geringeren Dampfdruckes. Das Einstellen des Pyknometers auf die Eichmarke geschah in einem Wasserthermostaten, dessen Temperatur auf 25° ± 0,1° C konstant gehalten wurde. Die Dichtebestimmungen wurden an Kalkproben von verschieden hoher Glühtemperatur vorgenommen.

Die Ergebnisse sind auf den Tabellen XIV und XV und in Abb. 9 dargestellt. Es ergibt sich mit dem Ansteigen der Glühtemperatur eine kleine Dichtezunahme. Die ermittelten Werte bewegen sich zwischen 3,305 für einen bei 700° C geglühten Kalk und 3,322 für ein im elektrischen Lichtbogen bei über 2000° C gesintertes Oxyd.

Tabelle XIV.

Dichtebestimmung des gebrannten Kalks mittels Langhals-Pyknometer und Petroleum.

Einwaage	d_{25} Petroleum	Verdrängt. Petroleum	d_{25}	Mittlere Dichte	Molekular-Volumen
		Glühtemperatur: 700° C.			
0,4286	0,802	0,1040	3,305		
0,4402	0,802	0,1068	3,306		
0,3279	0,802	0,0795	3,308	3,305	16,96
0,4545	0,802	0,1103	3,304		
0,5210	0,802	0,1264	3,304		
		Glühtemperatur: 900° C.			
0,3772	0,802	0,0913	3,314		
0,4027	0,802	0,0977	3,306		
0,3924	0,802	0,0951	3,309	3,308	16,95
0,2943	0,802	0,0715	3,302		
0,3519	0,802	0,0852	3,312		
		Glühtemperatur: 1000° C.			
0,4816	0,802	0,1166	3,313		
0,4484	0,802	0,1087	3,308		
0,4489	0,802	0,1089	3,306	3,308	16,95
0,4063	0,802	0,0987	3,301		
0,3331	0,802	0,0807	3,310		

Tabelle XV.

Dichtebestimmung des gebrannten Kalks mittels Langhals-Pyknometer und Petroleum.

Einwaage	d_{25} Petroleum	Verdrängt. Petroleum	d_{25}	Mittlere Dichte	Molekular-Volumen
		Glühtemperatur: 1100° C.			
0,3685	0,802	0,0892	3,313		
0,3602	0,802	0,0873	3,309		
0,3872	0,802	0,0938	3,311	3,312	16,93
0,4042	0,802	0,0978	3,315		
0,3563	0,802	0,0863	3,313		
		Glühtemperatur: 1200° C.			
0,4435	0,802	0,1073	3,315		
0,4205	0,802	0,1019	3,310		
0,4989	0,802	0,1206	3,318	3,314	16,92
0,4863	0,802	0,1182	3,310		
0,6789	0,802	0,1642	3,316		
		Glühtemperatur: > 2000° C.			
0,4484	0,802	0,1084	3,321		
0,4837	0,802	0,1169	3,323		
0,4958	0,802	0,1198	3,325	3,322	16,88
1,1048	0,802	0,2674	3,318		
0,5102	0,802	0,1234	3,320		

b) Vergleich mit den Dichten des Magnesiumoxyds.

Es lag nahe, die Veränderung der Dichte des Calciumoxyds bei verschiedener Glühtemperatur mit den entsprechenden Werten des Magnesiumoxyds zu vergleichen. Hierzu wurden die Dichtebestimmungen einiger Magnesiaproben vorgenommen, welche ebenfalls bei verschieden hohen Temperaturen hergestellt waren. Die Ausführung geschah wiederum in Langhalspyknometer unter denselben Bedingungen wie bei dem gebrannten Kalk. Die Ergebnisse sind auf Tabelle XVI dargestellt. Sie lassen ein bedeutend stärkeres Ansteigen der

Tabelle XVI.

Dichtebestimmung des Magnesiumoxyds mittels Langhals-Pyknometer und Petroleum.

Einwaage	d_{25} Petroleum	Verdrängt. Petroleum	d_{25}	Mittlere Dichte	Molekular-Volumen
		Glühtemperatur: 800° C.			
0,1305	0,802	0,0321	3,260		
0,1599	0,802	0,0394	3,255		
0,2552	0,802	0,0626	3,270	3,262	12,37
0,3422	0,802	0,0842	3,260		
0,4486	0,802	0,1101	3,268		
		Glühtemperatur: 1000° C.			
0,3950	0,802	0,0933	3,395		
0,4978	0,802	0,1184	3,372		
0,3013	0,802	0,0715	3,375	3,383	11,93
0,4366	0,802	0,1035	3,383		
0,3723	0,802	0,0881	3,389		
		Glühtemperatur: 1200° C.			
0,3559	0,802	0,0805	3,547		
0,2345	0,802	0,0528	3,562		
0,3933	0,802	0,0885	3,564	3,558	11,34
0,1415	0,802	0,0320	3,551		
0,2673	0,802	0,0601	3,567		

Dichte mit der Glühtemperatur erkennen, als dies bei Calciumoxyd der Fall war. Abbildung 9 veranschaulicht die Dichtezunahme der Magnesia und des Kalks. Der Maximalwert für das Magnesiumoxyd ist den Angaben von Moissan (1894) entnommen und stellt die Dichte von Magnesia dar, welche im elektrischen Lichtbogen geschmolzen wurde.

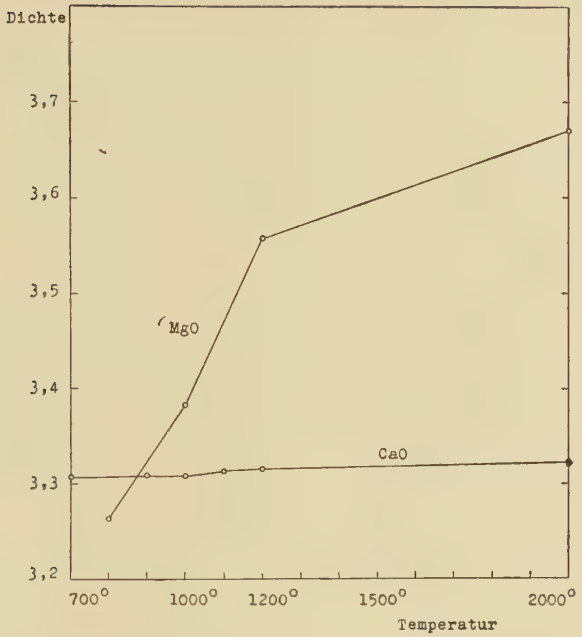

Abb. 9. **Zunahme der Dichte von Magnesiumoxyd und Calciumoxyd mit der Brenntemperatur.**

Die Dichte-Kurven weichen außerordentlich stark voneinander ab. Während die Kurve des Calciumoxyds nur ganz wenig ansteigt, ist der Verlauf der Magnesia-Kurve weitaus steiler.

Aus der ungewöhnlichen Dichtezunahme des Magnesiumoxyds mit seiner Glühtemperatur zog Moissan die Schlußfolgerung, daß die Polymerisation der Magnesia bis zu ihrem Schmelzpunkt stetig fortschreitet.

Lucas (1913) hält jedoch diese Annahme für unwahrscheinlich. Nach Endell (1921) findet mit der Temperaturerhöhung eine Kornvergrößerung statt, was sich an einer scheinbaren Zunahme des spezifischen Gewichts äußere, denn infolge des verästelten Gerüstwerkes sei es nicht möglich, das wahre spezifische Gewicht zu bestimmen. Man bestimme also lediglich die Dichte der Substanz und des Hohlraumes, also das „Raumgewicht".

c) Dichtebestimmung des Calciumhydroxyds.

Bei der Dichtebestimmung wurde ebenfalls größter Wert auf absolut einwandfreies Ausgangsmaterial gelegt. Vor allem mußte darauf geachtet werden, das Hydrat carbonatfrei zu erhalten. Aus den eingangs beschriebenen Versuchen standen zwei auf verschiedene Darstellungsart hergestellte Calciumhydroxydproben zur Verfügung, die diesen Anforderungen genügten. Es waren dies 1. die bei dem Kristallisationsversuch gezüchteten Kristalle, 2. das in der Hydratationsapparatur gebildete Hydrat-Pulver, das über Phosphorpentoxyd getrocknet wurde.

Die spezifischen Gewichtsbestimmungen wurden wie bei dem Calciumoxyd und der Magnesia in Langhalspyknometern vorgenommen. Als Füllflüssigkeit diente auch hierbei wieder Petroleum. Es wurde besonders darauf geachtet, daß alle Luft aus dem Hydratpulver durch Verbringen des zur Hälfte mit Petroleum gefüllten Pyknometers in einen evakuierten Exsikkator vollständig ausgetrieben wurde.

Die Ergebnisse der Dichtebestimmungen sind auf Tabelle XVII dargestellt. Es ergibt sich eine fast vollständige Übereinstimmung für die Dichten der beiden Substanzen. Sie betragen für Calciumhydroxydkristalle 2,233 und für das Hydratpulver 2,230 im Mittel. Diese Werte stimmen sehr gut mit den Angaben von Asthon und Wilson, sowie denen von Joye und Demont überein.

Tabelle XVII.

Dichtebestimmung des Calciumhydroxyds mittels Langhals-Pyknometer und Petroleum.

Einwaage	d_{25} Petroleum	Verdrängt. Petroleum	d_{25}	Mittlere Dichte	Molekular-Volumen
		Grobkristallines Hydrat:			
0,0888	0,803	0,0319	2,233		
0,0811	0,803	0,0291	2,235		
0,1449	0,803	0,0520	2,235	2,233	33,16
0,0937	0,803	0,0337	2,230		
0,0849	0,803	0,0305	2,233		
		Mikrokristallines Hydratpulver:			
0,1172	0,803	0,0422	2,230		
0,0464	0,803	0,0167	2,231		
0,0736	0,803	0,0265	2,231	2,230	33,21
0,0836	0,803	0,0301	2,230		
0,0738	0,803	0,0272	2,230		

Mit Hilfe der Schwebemethode konnte zusätzlich noch eine Kontrollmessung an einem größeren Kristall ausgeführt werden. Die Dichtebestimmung wurde mittels einer Mischung von Methylenjodid und Benzol vorgenommen. Das spezifische Gewicht der Schwebeflüssigkeit wurde mit der Westphal'schen Waage bestimmt. Die Dichte des Kristalls betrug hiernach 2,234.

3. Die Ergebnisse der Dichtebestimmungen.

Aus den Ergebnissen der Dichtebestimmungen ist zu entnehmen, daß es entsprechend der einen Modifikation des Calciumhydroxyds, entgegen der bisher fast ausschließlich vertretenen Meinung, auch nur einen Wert für dessen Dichte gibt. Dieser Wert wurde mit 2,230 bis 2,234 ermittelt. Bei einer mittleren Dichte von 3,312 für den gebrannten Kalk und einem Mittelwert von 2,232 für dessen Hydrat ergeben sich für das System Calciumoxyd/Wasser folgende Volumina:

$$CaO + H_2O \rightleftarrows Ca(OH)_2$$

$$\frac{56{,}08}{3{,}312} + \frac{18}{1} > \frac{74{,}096}{2{,}232}$$

$$34{,}898 > 33{,}155$$

Nach der Gleichung tritt also bei der Hydratation des gebrannten Kalks eine Volumkontraktion von 4,99% ein, bezogen auf die Ausgangsvolumina. Im Zement spielt CaO eine gewisse Rolle.

Die meisten Zementforscher nahmen für die Dichte des Calciumhydroxyds den viel zu geringen Wert von 2,078 an, wie er einst von Filhol angegeben wurde. Daher erhielten sie bei der Aufstellung der Gleichung eine Volumvergrößerung bei der Hydratation des Kalks. So führte Geßner (1929) das sogenannte „Treiben" einiger Zementmörtel auf die bei der Hydratation des Kalks auftretenden „Quellungserscheinungen" zurück.

Auch Tippmann (1930) machte die Volumvergrößerung des bei der Kalkhydratation auftretenden „amorphen" Kalkhydrats für das Zementtreiben verantwortlich.

V. Zusammenfassung.

1. Die Kristalle des Calciumhydroxyds lassen sich auf verschiedenem Wege herstellen. Sie wurden als hexagonale Platten mit guter Spaltbarkeit nach der Basis erhalten. Das Interferenzbild war einachsig negativ. Die Brechnugsindices waren: $\omega = 1{,}5758$, $\varepsilon \sim 1{,}4758$ für Natriumlicht. Die Doppelbrechung betrug $\Delta = -0{,}100$.

2. Bei der Hydratation des gebrannten Kalks bildet sich das Monohydrat $Ca(OH)_2$. Dieses ist befähigt, Wasser anzulagern. Die Hydratationsgeschwindigkeit wächst mit der Wasserdampftension, ebenso die Menge des angelagerten Wassers. Da es gelingt, das über das stöchiometrische Verhältnis $CaO \cdot H_2O$ aufgenommene Wasser durch Trockenmittel, wie konzentrierte Schwefelsäure, oder durch Erwärmen des Hydrats auf 125° C fast vollständig auszutreiben, kann wohl angenommen werden, daß es sich hierbei lediglich um Adsorptionswasser handelt, was durch die große Oberfläche des pulverisierten Hydrats wahrscheinlich wird.

Weiterhin wird festgestellt, daß die Hydratationsgeschwindigkeit auch von der Glühtemperatur, sowie der Korngröße des gebrannten Kalkes abhängt.

3. Die Dichtebestimmungen des gebrannten Kalks ergeben ein kleines Ansteigen der Werte mit der Glühtemperatur, während die entsprechenden Dichten bei der Magnesia mit der Höhe der Temperatur bedeutend stärker anwachsen.

Für das Calciumhydroxyd wird in Übereinstimmung mit Joye und Demont sowohl für die Kristalle, als auch für die pulverisierte Substanz ein und derselbe Wert ermittelt, der 2,230 bis 2,234 beträgt. Aus den Dichten des gebrannten Kalks und seines Hydrats ergibt sich die Folgerung, daß bei der Hydratation eine Volumkontraktion von nahezu 5% stattfindet.

Literaturverzeichnis.

Ashton, F. W. und *R. Wilson:* The preparation and optical properties of calcium hydroxyde cristals. Am. Journ. of Sci. 5. ser. 13, (1927), S. 209.

Brügelmann, G.: Beiträge zur Charakteristik der alkalischen Erden und des Zinkoxyds. Ztschr. f. anal. Chem. 29, (1890), S. 126.

Butschli, O.: Über Skelettnadeln der Kalkschwämme. Entgegnung auf die Mitteilung des Prof. E. Weinschenk. Centr. Mineral. (1906), S. 12—15.

Day, A. L., E. S. Shepherd und *F. E. Wright,* Sill. Journ. (4), 22, (1906), S. 265.

Endell, K.: Zur Erforschung des Sintervorganges. Metall und Erz, 18, (1921).

Filhol, M.: Etudes sur le rapport qui existe entre le poids atomique, la forme cristalline et la densité des corps. Ann. de chim. et de phys. 21, (1847), p. 415.

Fry, Bul. 1108, U. S. Dept. of Agriculture, (1922).

Gay-Lussac, L. J.: Sur la cristallisation de la chaux. Ann. chem. phys. I, (1816), p. 334—335.

Gessner, H.: Einige Untersuchungen über das Abbinden von Zement. Koll. Ztschr. 47, (1929), S. 175.

Glinka, S.: Kristalle aus Calciumhydroxyd aus Romanzement. Zement, seine Fabrikation und Anwendung, (1904), Nr. 2, S. 37—43; Nr. 8, S. 217—225.

Göpner, C.: Über das Wesen des Bleichkalkes. Dingl. pol. Journ. 209, S. 204; 212, S. 345.

Harrington, E. A.: X-ray diffraction measurements on some of the pure compounds concerned in the stady of Portland Zement. Am. Journ. of Sci. 13, (1927), S. 465.

Herzfeld, A.: Zur Kenntnis des Ätzkalkes sowie einiger seiner Verbindungen. Ztschr. f. Rübenzucker, (1897), S. 817.

Hüttig, G. F. und *A. Arbes:* Das System Calciumoxyd/Wasser. Ztschr. f. anorg. u. allg. Chem. 191, (1930), S. 161.

Hüttig, G. F. und Mitarbeiter: Beiträge zur Kenntnis der Oxydhydrate. Ztschr. f. anorg. u. allg. Chem 185, (1929), S. 403; 187, (1930), S. 20; 190, (1930), S. 369.

Joye, P. und *P. Demont:* Sur la densité de l'hydrate de calcium et le rôle de ce corps dans le retrait du ciment Portland. Journ. de chim. phys. Paris 26, (1929), p. 317.

Kanolt, C. W.: Melting points of fire bricks. Journ. Wash. Acad. Sci. 3, (1913), S. 337.

Kappen, H.: Kristallisiertes Kalkhydrat. Tonindustr. Ztg. 30, 2123, (1906).

Karcz, M.: Wasserhaltiges Kalkhydrat. Chem. Ztg. 22, (1898), S. 38.

Klein, A. A.: Techn. Paper, 43, Bureau of Standards, U. S. Dept. of Commerce, (1914).

Knapp, F.: Die fabrikmäßige Gewinnung des Bleichkalkes und die neuesten Veröffentlichungen darüber. Dingl. pol. Journ. Bd. 211, 461.

Kohlschütter, V. und *G. Walter:* Über den Prozeß des Kalklöschens. Ztschr. Elektrochem. 25, (1919), S. 159.

Lamy, M. A.: Sur la solubilité de la chaux. Ann. de chem. et de phys. 14, (1878), p. 145.

Luedecke, O.: Calciumoxydhydrat als Kesselstein. Ztschr. f. Krist. XI, (1886), S. 255.
Lucas, R.: Ztschr. f. phys. Chem. 52, (1913), S. 37.
Moissan, H.: Détermination de la densité de la magnésie fondue. C. r. 118, (1894), S. 506; 134, (1902), S. 136.
Nitzsche: Versuche mit dem „Würzner" Rohr. Zement, 9, (1920), S. 122.
Phillips: Gmelin-Kraut, 7. Aufl., Bd. 2, 2. Abt., S. 207.
Radczewski, O. E., H. O. Müller und *W. Eitel:* Übermikroskopische Untersuchung der Hydratation des Kalks. Zement, 28, (1939), S. 693.
Riffault und *Chombré:* Zersetzung einiger Salze durch die Voltaische Säule. Ann. der Phys. 28, (1808), S. 115.
Rodt, V.: Die Isotherme des Systems Calciumoxyd/Wasser. Ztschr. f. anorg. Chem. 228, (1936), S. 175.
Rodt, V.: Zum Erhärtungsproblem des Kalkmörtels. Tonind. Ztg. Nr. 43, (1936), S. 539.
Rose, G.: Über die heteromorphen Zustände der kohlensauren Kalkerde. Ber. Berl. Akad. (1860), S. 572.
Seliwanow, Th.: Beiträge zur Kenntnis der Calciumoxydhydrate. Ztschr. f. anorg. u. allg. Chem. 85, (1914), S. 329.
Van Bemmelen, J. M.: Die Absorption, gesammelte Abh. von J. M. van Bemmelen, Dresden, (1910), und Ber. deutsch. chem. Ges. 13, S. 1466.
Weinschenk, E.: Über die Skeletteile der Kalkschwämme. Centr. Mineral. (1905), S. 587.
Tippmann, F. F.: Beitrag zum Erhärtungsproblem des Portlandzements. Zement, 19, (1930), S. 1233.

Die vorliegende Arbeit entstand im Mineralogisch-Petrographischen Institut der Universität Frankfurt am Main. Die Anregung dazu gab Herr Prof. Dr. R. Nacken; ich möchte ihm auch an dieser Stelle für das jederzeit gezeigte Wohlwollen und das rege Interesse an dem Werden der Arbeit meinen herzlichen Dank aussprechen. Ebenso möchte ich Herrn Dozent Dr. R. Mosebach für sein stetes Interesse und seine vielfachen Ratschläge herzlichst danken.

Lebenslauf.

Als Sohn des Werkmeisters Ernst Wischert wurde ich, Robert Willi Wischert, evangelischer Konfession, am 11. Juni 1907 in Neu-Isenburg geboren. Ich besuchte zunächst die Volksschule und ab 1922 die Aufbauschule zu Bensheim a. d. B., wo ich am 14. Februar 1928 die Reifeprüfung bestand. Vom Sommersemester 1928 bis Sommersemester 1931 studierte ich an der Frankfurter Universität Chemie, Geographie, Mineralogie und Leibesübungen. Aus finanziellen Gründen mußte ich jedoch mein Studium unterbrechen und $4^1/_2$ Jahre in der Praxis tätig sein. Im Wintersemester 1935/36 bis Wintersemester 1936/37 konnte ich wieder weiterstudieren und am 13. Juni 1938 mit der wissenschaftlichen Prüfung für das Lehramt an höheren Schulen abschließen.

Nach dem Examen war ich $1^1/_2$ Jahre als apl. Assistent im Mineralogisch-Petrographischen Institut der Frankfurter Universität tätig. Hier begann ich im Sommersemester 1939 mit vorliegender Arbeit, die im Juni 1940 abgeschlossen wurde.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren: Maeder, Zeiger, Behrmann, Maull, Schrepfer, Hannemann, Gley, von Braun, Schwarz, Nacken, Mosebach, Leuchs, Burckhardt, Grebe, Jander, Klement, Meißner. Ihnen allen bin ich zu großem Dank verpflichtet.